

(19)日本国特許庁 (JP)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-157880

(43)公開日 平成6年(1994)6月7日

(51) Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	府内整理番号	F I	技術表示箇所
C 08 L 67/02	K K F	8933-4 J		
C 08 K 5/3492	K J Z	7242-4 J		
5/52	K K D	7242-4 J		
7/14				

審査請求 未請求 請求項の数1(全4頁)

(21)出願番号	特願平4-306792	(71)出願人	000006057 三菱油化株式会社 東京都千代田区丸の内二丁目5番2号
(22)出願日	平成4年(1992)11月17日	(71)出願人	000101075 アクゾ・カシマ株式会社 茨城県鹿島郡波崎町大字砂山1番地
		(72)発明者	高橋 浩 三重県四日市市東邦町1番地 三菱油化株式会社四日市総合研究所内
		(72)発明者	滝本 秀夫 茨城県鹿島郡波崎町大字砂山一番地 アクゾ・カシマ株式会社内
		(74)代理人	弁理士 津国 肇 (外1名)

(54)【発明の名称】ポリアルキレンテレフタレート系難燃性樹脂組成物

(57)【要約】

【構成】 下記の成分(A)、(B)、(C)及び\*

\*(D)からなるポリアルキレンテレフタレート系難燃性樹脂組成物。

(A) ポリアルキレンテレフタレート

100重量部

(B) 強化充填剤

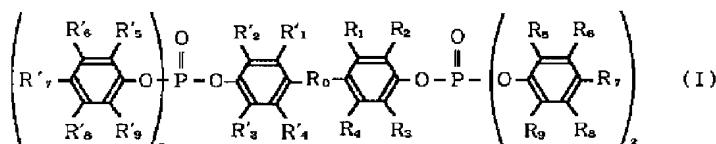
30~250重量部

(C) メラミン・シアヌル酸化付加物

5~50重量部

(D) 式(I)

【化3】



(式中、R<sub>1</sub>はイソプロピリデン基、メチレン基、カルボニル基又はスルホン基を表し、R<sub>2</sub>~R<sub>9</sub>及びR'<sub>1</sub>~R'<sub>9</sub>はそれぞれ水素原子又はアルキル基を表す)

で示されるリン系難燃剤

5~50重量部

【効果】 難燃性が非常に優れており、かつ、ハロゲン系難燃剤を含まないので、有害ガスの発生及び腐食性が

なく、電気・電子機器部品材料として、工業的利用価値が極めて高い。

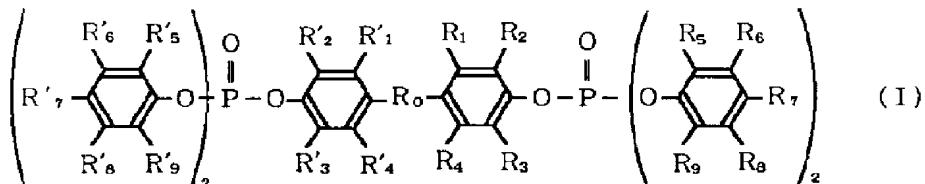
1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記の成分(A)、(B)、(C)及び\*

- (A) ポリアルキレンテレフタレート
- (B) 強化充填剤
- (C) メラミン・シアヌル酸付加物
- (D) 式(I)

## 【化1】



(式中、R<sub>1</sub> はイソプロピリデン基、メチレン基、カルボニル基又はスルホン基を表し、R<sub>2</sub> ~ R<sub>9</sub> 及びR'<sub>1</sub> ~ R'<sub>9</sub> はそれぞれ水素原子又はアルキル基を表す)

で示されるリン系難燃剤

100重量部

30~250重量部

5~50重量部

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、ハロゲン系難燃剤を使  
用せずに難燃性を改良したポリアルキレンテレフタレー  
ト系難燃性樹脂組成物に関する。

## 【0002】

【従来の技術】ポリエチレンテレフタレートやポリブチ  
レンテレフタレートに代表されるポリアルキレンテレフタレートは、その優れた特性から電気及び電子機器部品並びに自動車部品などに広く使用されている。特に、電  
気及び電子機器部品分野では、火災に対する安全性を確  
保するために、難燃性を付与して使用される例が多い。

【0003】ポリアルキレンテレフタレートに難燃性を  
付与するには、一般的にハロゲン系難燃剤を添加する  
が、混練時及び成形時にハロゲン系難燃剤の一部が分解  
し、遊離のハロゲンガスやハロゲン化合物が生成し、コ  
ンパンウンド用混練機や射出成形機等のシリンドー、ス  
クリュー及び金型の表面を腐蝕させたり、電気・電子機  
器部品分野では、金属部品を腐食させ、接点不良や導通  
不良を引き起したりする。更に、ハロゲン系難燃剤の  
中には、分解発生するガスに極めて少量ながら、毒性の  
ある物質も含まれる例があり好ましいものではない。※

- (A) ポリアルキレンテレフタレート
- (B) 強化充填剤
- (C) メラミン・シアヌル酸付加物
- (D) 式(I)

## 【0007】

\* (D) からなるポリアルキレンテレフタレート系難燃性  
樹脂組成物。

100重量部

30~250重量部

5~50重量部

## ※【0004】

【発明が解決しようとする課題】従来、このような問題  
点を解決するための検討が種々なされてきたが、有効な  
解決策は見いだされていない。特公昭60-33850  
号公報では、メラミン・シアヌル酸付加物をポリアルキ  
レンテレフタレート系ポリエステルに対し、3~30重  
量%添加して難燃化を図ることが提案されているが、この  
手法においても難燃性のUL(Underwriter's Laborat  
ory)規格のうち、特に難燃規格として重要なV-Oレ  
ベルには到達し得なかった。本発明は、かかる問題点を  
解決することを目的とする。

## 【0005】

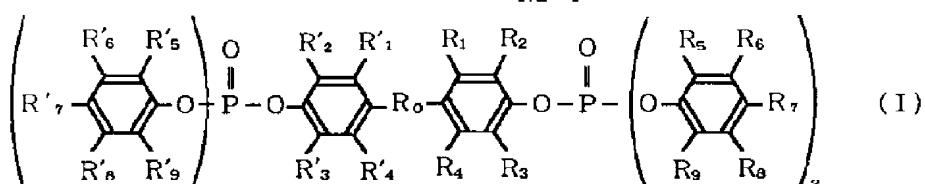
【課題を解決するための手段】本発明者らは、鋭意検討  
を重ねた結果、ポリアルキレンテレフタレートに、メラ  
ミン・シアヌル酸付加物と特定のリン系難燃剤を配合す  
ることにより、ハロゲン系難燃剤を使用せずに、高度の  
難燃性の付与が可能であることを見出し、本発明に到達  
した。

【0006】すなわち、本発明は、下記の成分(A)、  
(B)、(C)及び(D)からなるポリアルキレンテ  
レフタレート系難燃性樹脂組成物である。

100重量部

30~250重量部

5~50重量部



## 【化2】

【0008】

(式中、 $R_0$  はイソプロピリデン基、メチレン基、カルボニル基又はスルホン基を表し、 $R_1 \sim R_9$  及び $R'_1 \sim R'_9$  はそれぞれ水素原子又はアルキル基を表す)

## で示されるリン系難燃剤

【0009】以下、本発明を具体的に説明する。本発明の成分(A)であるポリアルキレンテレフタレートは、ジカルボン酸成分の少なくとも40モル%がテレフタル酸であるジカルボン酸成分とジオール成分とを縮合重合させて得られるポリアルキレンテレフタレートである。

【0010】上記テレフタル酸以外のジカルボン酸成分の例としては、アゼライン酸、セバシン酸、アジピン酸、ドテカンジカルボン酸などの炭素数2～20の脂肪族ジカルボン酸；イソフタル酸、オルトフタル酸、ナフトアレンジカルボン酸、ジフェニル-4, 4'-ジカルボン酸、ジフェニルエタン-4, 4'-ジカルボン酸などの芳香族ジカルボン酸；又はシクロヘキサンジカルボン酸などの脂環式ジカルボン酸が挙げられ、これらは2種以上の混合物も用いることができる。

【0011】一方、ジオール成分としては、炭素数2～20の脂肪族グリコール、例えばエチレングリコール、プロピレングリコール、1, 4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、デカメチレングリコール、シクロヘキサンジメタノールなど；又は、分子量400～6, 000の長鎖グリコール、例えば、ポリエチレングリコール、ポリ-1, 3-プロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコールなど；あるいはこれらの混合物などが挙げられる。

【0012】代表的なポarialキレンテレフタレートの例としては、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリヘキサメチレンテレフタレート、ポリシクロヘキサンジメチレンテレフタレートなどである。

【0013】これらのポarialキレンテレフタレートは、フェノールとテトラクロルエタンの重量比1:1の混合溶媒中で30℃で測定した固有粘度が0.3～1.5dL/g、好ましくは0.4～1.2dL/gである。0.3dL/g未満では組成物の機械的強度が十分でなく、また、1.5dL/gを超えると流動性が著しく悪くなり、成形が困難となることがある。

【0014】次に、本発明の成分(B)である強化充填剤は、繊維状や粒状又は粉状の有機・無機物である。繊維状の強化充填剤の例としては、ガラス繊維、アルミナ繊維、炭化ケイ素繊維、ポロン繊維、炭素繊維、ケブラー（商品名、デュポン社製、ポリパラフェニレンテレフタルアミド）繊維などが挙げられる。

【0015】また、粒状又は粉状の強化充填剤の例としては、ワラストナイト、セリサイト、カオリン、マイカ、クレー、ベントナイト、アスペスト、タルク、アル

10

20

30

40

50

## 5～50重量部

ミナシリケートなどのケイ酸塩；アルミナ、酸化ケイ素、酸化マグネシウム、酸化ジルコニウム、酸化チタンなどの金属酸化物；炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、ドロマイドなどの炭酸塩；硫酸カルシウム、硫酸バリウムなどの硫酸塩；その他ガラスビーズ、ガラスフレーク、空化ホウ素、炭化ケイ素などが挙げられる。

【0016】これら強化充填剤(B)は、1種又は2種以上が併用され、必要ならば、シラン系又はチタン系のカップリング剤等で予備処理してもよい。これら強化充填剤(B)の配合量は、ポarialキレンテレフタレート(A) 100重量部に対して、30～250重量部、好ましくは35～200重量部である。30重量部未満では、強化充填剤としての効果、すなわち、組成物の機械的強度及び耐熱性が発現せず、250重量部を超えると成形時の流動性が悪く、実用的でない。

【0017】成分(C)のメラミン・シアヌル酸付加物とはメラミン(2, 4, 6-トリアミノ-1, 3, 5-トリアジン)とシアヌル酸(2, 4, 6-トリヒドロキシ-1, 3, 5-トリアジン)及び／またはその互変異性体が形成する付加物である。

【0018】これらメラミン・シアヌル酸付加物(C)の配合量は、ポarialキレンテレフタレート(A) 100重量部に対して、5～50重量部、好ましくは10～40重量部である。5重量部未満ではリン系難燃剤と併用しても難燃性が十分でない場合もあり、50重量部を超えると機械的強度が実用的なレベルを保持し得ない。

【0019】成分(D)の式(I)のリン系難燃剤としては、ビスフェノール-A ビス(ジフェニルホスフェート)やビスフェノール-S ビス(ジフェニルホスフェート)が好適である。

【0020】これらリン系難燃剤(D)の配合量は、ポarialキレンテレフタレート(A) 100重量部に対して、5～50重量部、好ましくは7～40重量部である。5重量部未満ではメラミン・シアヌル酸付加物と併用しても難燃性が充分でない場合もあり、50重量部を超えると機械的強度が実用レベルを保持し得ない。

【0021】本発明の組成物に対しては、本発明の目的を損わない範囲で、酸化防止剤、熱安定剤、紫外線吸収剤、可塑剤、結晶核剤、結晶化促進剤、顔料、着色剤、帶電防止剤などを配合することができる。

【0022】本発明の難燃性樹脂組成物は、以上の各成分から、通常の溶融混練法で容易に製造することができる。

【0023】

【実施例】以下、実施例を挙げて本発明を説明する。

5

6

## 実施例1～7及び比較例1～3

ポリアルキレンテレフタレート(A)、強化充填剤(B)、メラミン・シアヌル酸付加物(C)及びリン系難燃剤(D)として表1に示す材料を、同表に示す組成で配合し、径4.0mmの単軸押出機で溶融混練し、ペレット化し、それぞれ実施例1～7及び比較例1～3の難燃性樹脂組成物を得た。

【0024】得られたペレットを130℃、5時間乾燥\*

表1

組成(重量部)	実 施 例							比 較 例		
	1	2	3	4	5	6	7	1	2	3
(A)	PET-A <sup>1)</sup>	100	100	0	100	75	25	0	100	100
	PET-B <sup>2)</sup>	0	0	100	0	0	0	0	0	0
	PBT <sup>3)</sup>	0	0	0	0	25	75	100	0	0
(B)	G/F <sup>4)</sup>	56	60	36	60	87	87	60	50	50
	タルク	0	0	20	0	0	0	0	0	0
(C)	MCA <sup>5)</sup>	20	20	20	20	20	20	30	20	0
(D)	BPA-BPP <sup>6)</sup>	10	20	10	0	10	10	20	0	20
	BPS-BPP <sup>7)</sup>	0	0	0	20	0	0	0	0	0
TPP <sup>8)</sup>	0	0	0	0	0	0	0	0	0	20

## UV-94 試験結果

ランク	V-0	HB	HB	V-2						
フレーミング										
合計秒	39	20	43	17	34	37	18	測定不可	193	47

1) ポリエチレンテレフタレート、クラレ社製、固有粘度 0.68dl/g

2) ポリエチレンテレフタレート、鐘紡社製、固有粘度 0.75dl/g

3) ポリブチレンテレフタレート、三菱化成社製、5010

4) ガラス繊維、旭ファイバーグラス社製、CS03JA416

5) メラミン・シアヌル酸付加物、三菱油化社製

6) ビスフェノール-A ビス(ジフェニルホスフェート)

7) ビスフェノール-S ビス(ジフェニルホスフェート)

8) トリフェニルリン酸、大八化学工業社製

【0026】

【発明の効果】実施例及び比較例から明らかなように、本発明のポリアルキレンテレフタレート系難燃性樹脂組成物は、難燃性が非常に優れており、かつ、ハロゲン系

40 難燃剤を含まないので、有害ガスの発生及び腐食性がなく、電気・電子機器部品材料として、工業的利用価値が極めて高い。